

PRODUCTION OF TRIETHYLENE DIAMINE COMPOUNDS AND PIPERAZINE COMPOUNDS

Publication number: JP5017462

Publication date: 1993-01-26

Inventor: OGAWA TSUKASA; MIZUI NORIMASA;
TATE SHINOBU; KUMOI SADAKATSU

Applicant: TOSOH CORP

Classification:

- international: B01J27/055; B01J27/10; B01J29/06;
C07B43/00; C07B61/00; C07D295/02;
C07D487/18; C07B61/00; B01J27/053;
B01J27/06; B01J29/00; C07B43/00;
C07B61/00; C07D295/00; C07D487/00;
C07B61/00; (IPC1-7): B01J27/055;
B01J27/10; B01J29/06; C07B43/00;
C07B61/00; C07D295/02; C07D487/18

- European:

Application number: JP19910187082 19910702

Priority number(s): JP19910187082 19910702

[Report a data error here](#)

Abstract of JP5017462

PURPOSE: To produce the subject compounds in high selectivity and in good yields by treating an amine compound in the presence of a crystalline aluminosilicate catalyst carrying an inorganic salt. CONSTITUTION: An amine compound having a group of the formula ($R<1>-R<4>$ are H, 1-3C alkyl) is treated at 250-450 deg.C in the presence of a crystalline aluminosilicate catalyst which carries an inorganic salt (e.g. sodium sulfate) and which has a silica/alumina molar ratio of $\geq 12/1$, preferably (40-5000)/1 to produce the objective compound. The carrying treatment of the inorganic salt on the crystalline aluminosilicate can be performed e.g. by a method comprising impregnating the powder or molded product of the aluminosilicate with the inorganic salt or mixing the powder of the aluminosilicate with the powder of the inorganic salt when molded, before or after the calcination of the catalyst.

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

(10) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-17462

(13) 公開日 平成5年(1993)1月26日

(50) Int.Cl. ¹	識別記号	序内整理番号	E.I.	技術表示箇所
C 07 D 295/02	A	6701-4C		
B 01 J 27/056	X	6750-4G		
27/10	X	6750-4G		
29/06	X	6750-4G		
C 07 B 43/00		7419-4H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-187082	(71) 出願人	000003300 東ノ一株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22) 出願日	平成3年(1991)7月2日	(72) 発明者	小川 司 山口県新南陽市宮の前2丁目3番35号
		(72) 発明者	水井 規雅 山口県徳山市大字上村584番地
		(72) 発明者	鎌 忍 山口県下松市大字末武上1018-1番地
		(72) 発明者	雲井 貞勝 山口県光市虹ヶ丘6丁目11番23号

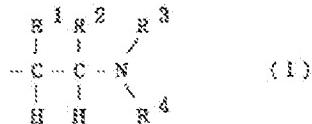
(54) 【発明の名稱】 トリエチレンジアミン類及びビペラジン類の製法

(57) 【要約】

【目的】 トリエチレンジアミン類及びビペラジン類を高収率に製造する方法を提供する。

【構成】 無機塩が担持された、アルミナに対するシリカのモル比1.2以上の結晶性アルミノシリケート触媒の存在下、分子内に一般式(1)

【化1】



【式中、R¹～R⁴はそれぞれ水素原子あるいは炭素数1～3のアルキル基を示す。】で表される基を有するアミン化合物を反応させることによりトリエチレンジアミン類及びビペラジン類を高収率に得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子内に一般式(1)

〔化1〕



〔式中、R¹～R⁴はそれぞれ水素原子あるいは炭素数1～3のアルキル基を示す。〕で表される基を有するアミン化合物を、無機塩が担持された、アルミナに対するシリカのモル比1.2以上の結晶性アルミノシリケート触媒の存在下で反応させることを特徴とするトリエチレンジアミン類及びビペラジン類の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、トリエチレンジアミン類及びビペラジン類を高収率に製造するための触媒の改良技術に関する。

【0002】

【従来の技術】アミン化合物を環化することにより、トリエチレンジアミンを製造することのできる触媒として、ゼオライトが公知である。例えば、A型ゼオライトを触媒として用い、N-(2-アミノエチル)ビペラジンを原料とする製造法(特開昭50-58096号公報)、少なくとも、アルミナに対するシリカのモル比2.0以上の組成比から成る高シリカゼオライトを触媒として用い、N-(2-アミノエチル)ビペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビペラジンを原料とする製造法(特開昭60-260574号公報)、アルミナに対するシリカのモル比が1.2以上の結晶性アルミノシリケートを触媒として用い、モノエタノールアミンやエチレンジアミン等のエチレンアミン類を原料とする製造法(特開昭62-228079号公報、特開昭63-122654号公報)、ペンタシル型ゼオライトを触媒として用い、ビペラジン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、2-アミノエタノールを原料とする製造法(特開平1-132587号公報、特開平1-143864号公報)が開示されている。

【0003】これらの既知文献に記載されているゼオライトは、通常空気雰囲気下600℃以下の温度で焼成処理されたものが触媒として使用されている。これらの触媒系で原料アミン化合物を高転化率に反応させた場合、望ましくない分解反応、縮合反応等の副反応のためトリエチレンジアミン、特にビペラジンの選択性が低下するという欠点を有している。特開昭50-58096号公報では、N-(2-アミノエチル)ビペラジン転化率80%のときトリエチレンジアミン選択性5%，転化率84%のとき選択性45%と低下している。即ち、原料転化率が高くなるとともに、目的物の選択性が異なる低

10

下傾向を示している。特開昭60-260574号公報では、N-(2-ヒドロキシエチル)ビペラジン転化率21%のときトリエチレンジアミン選択性75%，ビペラジン選択性17%，転化率72%のときトリエチレンジアミン選択性70%，ビペラジン選択性16%と著しく低下はないが、反応温度が極めて高く、触媒活性が著しく低い。N-(2-アミノエチル)ビペラジン原料の場合はトリエチレンジアミン選択性が50%以下と低い。特開昭63-122654号公報では、モノエタノールアミン転化率86%のときトリエチレンジアミン選択性79%，転化率100%のとき選択性53%まで低下する。特開平1-143864号公報では、ジエチレントリアミン転化率77%のときトリエチレンジアミン選択性35%，ビペラジン選択性32%，転化率99%のときトリエチレンジアミン選択性37%，ビペラジン選択性24%とビペラジンの選択性が低下している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のようにトリエチレンジアミンの製造に用いられる触媒は、通常空気雰囲気下600℃以下の温度で焼成処理された結晶性アルミノシリケートであって、これらの一般的な焼成条件で処理された触媒をトリエチレンジアミンやビペラジンの製造触媒として供した場合、以下のような問題点を有する。
 ①原料転化率を高くすると、トリエチレンジアミン、ビペラジンの選択性が低下傾向にある。原料転化率を高くしても、トリエチレンジアミン、ビペラジンの選択性が低下しない系においては、目的とするトリエチレンジアミン選択性の絶対値が低い。
 ②原料転化率を90%以上にし、原料を回収しないプロセスを考えた場合、上記触媒系では、トリエチレンジアミン、ビペラジンの選択性が各れも満足するに足る十分な値が達成されていない。このようなことから、高活性で、尚且つ、高転化率においてもトリエチレンジアミン、ビペラジンを高選択性で製造しうる触媒が切望されている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、トリエチレンジアミン類及びビペラジン類の製造法を観察検討した結果、該反応において、無機塩が担持された結晶性アルミノシリケートが触媒として高活性であり、尚且つ、高転化率においてもトリエチレンジアミン類及びビペラジン類を高選択性で製造しうるという新規な事実を見出だし、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち本発明は、無機塩を担持させた結晶性アルミノシリケートを触媒とし、分子内に一般式(1)

【0007】

〔化2〕



【式中、R¹～R⁴はそれぞれ水素原子あるいは炭素数1～3のアルキル基を示す。】で表される基を有するアミン化合物を原料とするトリエチレンジアミン類及びビペラジン類の製法を提供するものである。

【0008】以下に、本発明を更に詳しく説明する。

【0009】本発明の方法において触媒として用いる結晶性アルミニシリケートは、アルミナに対するシリカのモル比1.2以上、好ましくは4.0～5.0のものである。ここで、アルミナに対するシリカのモル比が1.2未満のものであると、トリエチレンジアミン類の選択性が低下し好ましくない。また、アルミナに対するシリカのモル比が5.0以上であると、触媒活性がかなり低下するため実用的でない。

【0010】本発明の方法における結晶性アルミニシリケートは、アルミナに対するシリカのモル比が上述の条件を満たせば良く特に制限はないが、酸素1.0員環の主空洞を有するものが好ましい。このような結晶性アルミニシリケートの具体例としては、米国特許第3,702,886号に記載されているZSM-5、米国特許第1,334,243号に記載されているZSM-8、米国特許第3,709,979号に記載されているZSM-11、米国特許第3,833,449号に記載されているZSM-12、米国特許第4,001,346号に記載されているZSM-21等がある。

【0011】本発明の方法においては、水熱合成により結晶性アルミニシリケートを生成する際に、有機結晶化剤の存在下、非存在下のいずれで水熱合成しても良い。

【0012】本発明の方法においては、結晶性アルミニシリケートは、H型に限定されず、水素イオンの一部もしくは全部が他の陽イオン、例えばリチウムイオン、ナトリウムイオン、セシウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ランタンイオン等で交換されたものでも一向に差支えない。

【0013】本発明の方法においては、触媒は無機塩が担持された結晶性アルミニシリケートであり、結晶性アルミニシリケートへの無機塩の担持処理は焼成前、あるいは焼成後のいずれで行っても良い。無機塩の担持は、粉末あるいは成形品へ含浸するか、あるいは成形時に粉末のまま混合する等の方法で行うことができ、無機塩の担持方法は、特に限定されるものではない。

【0014】本発明において担持される無機塩は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物、硫酸塩、硝酸塩又はリン酸塩等であるが、好ましくは、アルカリ土類金属よりもアルカリ金属の方が良い。無機塩の担持量は、結晶性アルミニシリケートの種類、アルミナに対す

るシリカのモル比等により異なるが、通常、2～5.0wt%、好ましくは、5～30wt%の範囲で担持すれば良い。担持量が2wt%未満であると、無機塩を担持処理した効果が小さく、目的物であるトリエチレンジアミン、ビペラジンへの選択性が低い。また、担持量が5.0wt%を越えると、触媒活性がかなり低下するため実用的でない。

【0015】本発明の方法においては、触媒の焼成は、空気雰囲気下で行っても、水蒸気雰囲気下で行っても良い。焼成条件は、結晶性アルミニシリケートの種類、アルミナに対するシリカのモル比等により異なるが、通常、500～900℃、好ましくは、550～850℃の温度で、1時間以上、好ましくは3時間以上焼成処理すれば良い。焼成温度が500℃未満であると、目的物であるトリエチレンジアミン類、ビペラジン類の選択性が低下する。また、焼成温度が900℃以上であると、結晶性アルミニシリケートの結晶性が低下し、比表面積が小さくなり、触媒活性が低下する。

【0016】本発明の方法においては、触媒の形状に制限はなく、反応形式に応じて粉末のまま、あるいは成形して用いられる。例えば、懸濁液では粉末、顆粒状で用いられ、固定床ではタブレット状、ピース状、棒柱状に成形して用いられる。

【0017】触媒の成形方法としては、例えば押し出し成型法、打鍛成型法、顆粒成型法等があり、成形する際にはシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、粘土等を粘結剤として加えても良い。

【0018】本発明の方法に用いる原料化合物は、分子内に前記一般式(1)で表される基を有するアミン化合物であればよく、様々なものがあげられる。例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、イソブロパノールアミン、ジイソブロパノールアミン、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビペラジン、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)ビペラジン、N-(2-アミノエチル)ビペラジン、N,N'-ビス(2-アミノエチル)ビペラジン、ビペラジン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンあるいはトリエチレンテトラミン等である。

【0019】本発明の方法においては、反応は気相で行っても液相で行っても良い。

【0020】本発明の方法においては、反応は懸濁液による回分、半回分、連続式でも、また固定床流通式でも実施できるが、工業的には、固定床流動式が操作、装置、経済性の面から有利である。

【0021】本発明の方法においては、希釈剤として窒素ガス、水素ガス、アンモニアガス、水蒸気、炭化水素等の不活性ガス、あるいは水や不活性な炭化水素等の不活性溶媒を用いて、原料であるアミン化合物を希釈し、反応を進行させることができる。これらの希釈剤は任意の量で使用できるが、通常はアミン化合物/希釈剤のモ

5

ル比は0、0.1～1とすべきである。モル比0、0.1以下ではトリエチレンジアミン類、ビペラジン類の生産性が極く実用的ではない。また、モル比1以上ではトリエチレンジアミン類、ビペラジン類への選択性が低下する。

【0022】アミン化合物の反応は、アミン化合物を上述の結晶性アルミノシリケートから成る触媒と接触させることにより進行し、この際の反応温度、空間速度等の条件は結晶性アルミノシリケートの種類、アミン化合物の種類により異なり、一義的に決められないが、通常は反応温度250～450℃、空間速度(GHSV)1.0～10000hr⁻¹の範囲で選定すればよい。

【0023】本発明の方法においては、通常大気圧下で反応を行えばよいが、加圧下、減圧下で行うこともできる。

【0024】本発明の方法で用いる触媒は、反応に供することにより活性低下を経たとしても、適時、再生のための焼成操作を行うことにより、高活性の触媒として繰り返し使用することができる。

【0025】

【実施例】以下、本発明を具体的に実施例にて説明するが本発明はこれら実施例にのみ特に限定されるものではない。

【0026】触媒製造例1

粉末ZSM-5型ゼオライト(東ソー(株)製860N HA、シリカ/アルミナモル比7.2)に23.1wt%の硫酸ナトリウムを含浸させた。その後、打鍛成型し、空気雰囲気下650℃、4時間焼成し、ZSM-5(1)を得た。

【0027】触媒製造例2

触媒製造例1において、硫酸ナトリウムの含浸量を9.1wt%に変えてZSM-5(2)を得た。

【0028】触媒製造例3

触媒製造例1において、9.1wt%の塩化ナトリウムを含浸させたこと以外は触媒製造例1と同様な操作を行い、ZSM-5(3)を得た。

【0029】触媒製造例4

触媒製造例1において、2.6、9wt%の硫酸カリウムを含浸させたこと以外は触媒製造例1と同様な操作を行い、ZSM-5(4)を得た。

【0030】触媒製造例5

粉末ZSM-5型ゼオライト(東ソー(株)製860N

6

HA、シリカ/アルミナモル比7.2)に9.1wt%の硫酸ナトリウムを粉末状で均一に混合し、打鍛成型した。その後、空気雰囲気下650℃、4時間焼成し、ZSM-5(5)を得た。

【0031】触媒製造例6

粉末ZSM-5型ゼオライト(東ソー(株)製860N HA、シリカ/アルミナモル比7.2)を打鍛成型し、空気雰囲気下650℃、4時間焼成し、ZSM-5(6)を得た。

【0032】実施例1

固定床流通式反応管に、触媒製造例1で得られたH型ZSM-5(1)を充填し、温度を350℃に維持しながら、N-(2-アミノエチル)ビペラジンと水との混合物(N-(2-アミノエチル)ビペラジン/水(モル比)=5/9.5)をGHSV1000hr⁻¹にて供給した。反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、原料の転化率64.8%、トリエチレンジアミンの選択率51.4%、ビペラジンの選択率35.0%であった。

【0033】実施例2

反応温度を370℃に代えた以外、実施例1と同様な操作で反応させた。その結果、原料の転化率97.4%、トリエチレンジアミンの選択率62.4%、ビペラジンの選択率26.2%であった。

【0034】実施例3～10

触媒としてZSM-5(2)～(6)を用い、反応温度を表1のように変えた以外、実施例1と同様な操作で反応を実施した。その結果を表1に示した。

【0035】実施例11

原料アミンとして、トリエチレンテトラミンを用い、反応温度を380℃に変えた以外、実施例1と同様な操作で反応を実施した。その結果を表1に示した。

【0036】比較例1、2

触媒としてZSM-5(6)を用い、反応温度を表1のように変えた以外、実施例1と同様な操作で反応を実施した。その結果を表1に示した。

【0037】比較例3

触媒としてZSM-5(6)を用い、反応温度を365℃に変えた以外、実施例1.1と同様な操作で反応を実施した。その結果を表1に示した。

【表1】

例	触媒	原料アミン	温度 (°C)	転化率 (%)	選択率(%)		
					T	P	T + P
実施例3	(2)	AEP	36.5	89.2	60.8	31.8	92.5
実施例4	(2)	AEP	37.0	100.0	63.8	36.5	100.0
実施例5	(3)	AEP	37.0	91.1	60.8	30.3	91.1
実施例6	(3)	AEP	39.0	91.5	62.7	31.8	94.3
実施例7	(4)	AEP	35.0	78.7	50.8	28.9	80.0
実施例8	(4)	AEP	37.0	100.0	52.8	25.8	82.1
実施例9	(5)	AEP	33.0	73.4	51.4	22.3	73.7
実施例10	(5)	AEP	36.0	87.4	52.3	32.8	86.2
実施例11	(1)	TETA	38.0	100.0	53.5	27.2	80.7
比較例1	(6)	AEP	35.5	86.0	51.8	31.2	83.1
比較例2	(6)	AEP	38.0	99.8	64.5	15.8	86.3
比較例3	(6)	TETA	36.5	100.0	54.1	26.5	74.6

AEP : N-(2-アミノエチル)ビペラジン

TETA : トリエチレンテトラミン

フロントページの続き

(5) Int.Cl.
C 07 D 487/18
// C 07 B 61/00

識別記号 行内整理番号
7019-4C
300

F I

技術表示箇所